

표면-유기 코팅에 의해 합성한 $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA) 복합체의 미세구조와 소결거동

장현명 · 문종하 · 김광수

포항공과대학교 재료공학과 정밀세라믹스 공정과학연구소

(1993년 8월 26일 접수)

Microstructures and Densification Behaviors of $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA) Composites Fabricated by a Surface-induced Coating

Hyun M. Jang, Jong H. Moon and Kwang S. Kim

Department of Materials Science and Engineering, and Advanced Ceramic Processing

Science Laboratory, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

(Received August 26, 1993)

요 약

동력학적 안정도를 가지는 Al_2O_3 입자의 표면에 ZrO_2 의 전구체를 코팅시키는 표면-유기 코팅(Surface-Induced Coating ; SIC) 방법을 이용하여 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합체 분말을 제조하였다. 합성된 $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA) 복합체는 Al_2O_3 기지내에 분산상인 ZrO_2 가 공간적으로 균일하게 분포되어 있을 뿐 아니라 Al_2O_3 와 ZrO_2 의 입자크기 분포 또한 매우 좁았다. Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 복합체의 K_{Ic} 는 $5.6 MPa \cdot m^{1/2}$ 이었으며, Al_2O_3 -15 wt% ZrO_2 복합체의 극강도는 600 MPa이었다. ZTA 복합체에서 ZrO_2 의 전체함량이 증가함에 따라 정방정상 분률의 감소가 관찰되었으나 K_{Ic} 는 ZrO_2 의 전체함량에 비례하여 선형적으로 증가하였다. 이러한 관찰 사실은 표면-유기 코팅에 의해 제조한 ZTA 복합체에서 응력유기 정방정→단시정 변태와 미세균열의 생성/확장의 두가지 상이한 기구 모두가 인성증가에 기여함을 가리킨다.

ABSTRACT

$Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA) composites were fabricated by a surface-induced coating of the precursor for the ZrO_2 phase on the kinetically stable colloid particles of Al_2O_3 . The fabricated composites were characterized by a uniform spatial distribution of the dispersed ZrO_2 phase and by the absence of large ZrO_2 grains throughout the Al_2O_3 matrix. The fracture toughness (K_{Ic}) and the bending strength of ZTA composites sintered at 1600°C, respectively, were $5.6 MPa \cdot m^{1/2}$ (for 20 wt% ZrO_2) and 600 MPa (for 15 wt% ZrO_2). The fraction of tetragonal ZrO_2 phase decreases as the total content of ZrO_2 in the composite increases. On the contrary, K_{Ic} increases linearly with increasing content of ZrO_2 , suggesting that both the stress-induced t→m transformation and the microcrack nucleation contribute to the toughening of the ZTA composites fabricated by the surface-induced coating.

1. 서 론

요업재료를 구조재료로 사용하는데 있어서 가장 큰 제약은 취성 파괴 특성에 있다. 일반적으로 요업체의 파괴강도(σ_f)는 아래의 식 (1), (2)에 나타낸 바와 같이 재료의 탄성률(E)의 제곱근 또는 인성(K_{Ic})에 비례하고 재료 내부에 존재하는 균열 및 결함의 크기(c)의 제곱

근에 반비례한다¹⁾²⁾;

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{c}} \quad (1)$$

“여기서 Y=shape factor

c=flaw size

$$K_{Ic} = A(\gamma_c E)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 A =geometrical constant
 γ =fracture surface energy
 E =elastic modulus

이들 중 탄성율은 재료 자체가 갖는 고유물성으로 더이상 증가시키기가 어렵다. 따라서 파괴강도를 증가시키기 위해서는 결함의 크기를 감소시키거나 인성을 증가시켜야 한다²⁾. 인성은 미세구조와 진행중인 균열 첨단부의 응력장내의 상호작용에 의해 γ_c 가 증가됨으로서 항상식 (2) 참조)될 수 있다¹⁴⁾. 그 대표적 사례의 하나는 알루미늄이나 기지내에 분산된 지르코니아의 고유특성을 이용한 응력유기 변태나 미세균열의 형성 및 확장기구에 의한 K_{Ic} 의 증가이다. 알루미늄-지르코니아 복합체에서 인성 증가는 기지내에 지르코니아 입자의 공간적 분포상태, 지르코니아 입자의 크기 및 크기분포상태, 그리고 농도 등에 의존한다^{5,6)}. 그런데 이러한 변수들은 시료의 제조방법에 의해 크게 영향을 받는다. 습식 혼합에 의해 제조된 시편은 지르코니아 입자의 분포상태가 불균일하며, 졸-겔법⁷⁾에 의해 제조된 시편은 지르코니아 입자의 분포상태는 균일하나 미세구조의 균일성을 조절하기가 어렵고 비용이 비싸다. 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 I.A. Aksay⁸⁾ 등은 콜로이드 공정을 이용하여 균일한 미세구조를 갖는 알루미늄-지르코니아 복합체 제조에 관한 방법을 보고하였으나 입자간의 differential segregation과 응집에 기인하여 미세구조가 불균일한 문제를 나타내었다. A. Bleier 등은 이에 대한 개선책으로 Al_2O_3 와 ZrO_2 입자들간의 differential segregation을 극소화하고자 제타전위의 부호는 같으나 크기가 상당히 차이가 나는 조건을 선택하여 secondary minimum coagulation의 조건을 유도함으로써 복합체를 제조하였다. 그러나 상기의 조건은 계면변수의 변화에 매우 민감하여 쉽게 응집체를 형성할 뿐만 아니라 secondary minimum coagulation을 실험적으로 확인할 수 없기 때문에 균일한 미세구조의 복합체를 합성하는 근본 해결책이 되지 못하고 있다.

이에 따라 본 연구에서는 콜로이드 화학과 계면 전기화학을 적용한 표면-유기 코팅(Surface-Induced Coating ; SIC)이라는 새로운 방법을 이용하여 알루미늄 입자 표면에 지르코니아 미립자의 전구체를 선택적으로 코팅한 ZTA 복합체 분말을 제조하였다. 즉 지르코늄 염 용액내에 알루미늄 분말을 분산시킨 후 pH를 변화시켜 알루미늄 입자 주위에 지르코니아의 전구체(precursor)를 선택적으로 코팅하였다. 이 썬스펜전을 상 분리하고 건조한 후 500°C에서 3시간 동안 하소하여 지르코니아로

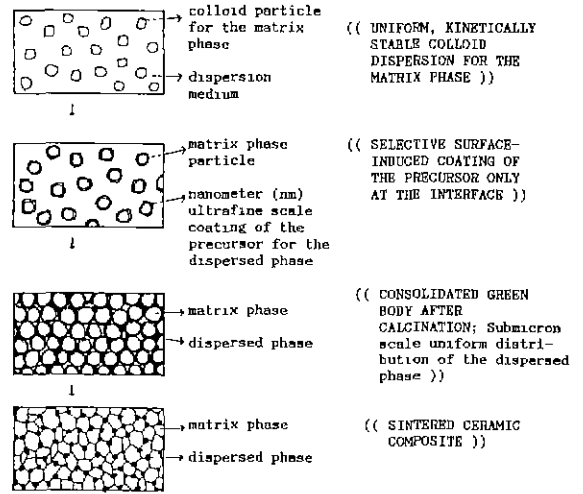


Fig. 1. Schematic representation of homogeneous fabrication of Al_2O_3 - ZrO_2 composite by surface-induced coating.

코팅된 알루미늄 복합분말을 얻었다. 이 분말을 소결함으로써 균일한 미세구조를 가진 알루미늄-지르코니아 복합체를 제조하였다. 표면-유기 코팅에 의한 Al_2O_3 - ZrO_2 복합체를 포함한 일반적인 세라믹스기지 복합체 제조의 기본 구상을 Fig. 1에 정리하여 나타내었으며, 이 방법에 대한 자세한 이론적 기초와 예비 연구결과는 참고문헌¹⁰⁾에 정리되어 있다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

본 실험에서 사용한 알루미늄 분말은 일본 Sumitomo사 제품인 AKP-HP40이며 평균입자의 크기는 약 0.45 μm 이었다. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 는 일본 고순도 화학 제품으로서 순도는 99%이었다.

2.2. 알루미늄 썬스펜전의 계면화학적 특성 측정

본 실험에서는 알루미늄 입자의 계면 화학적 특성을 파악함이 중요하다. 썬스펜전(suspension)내에서 알루미늄 입자표면을 지르코늄 수산화물(일반적으로 지르코니아의 전구체)로 코팅시키기 때문에 알루미늄 입자들은 응집이 없이 잘 분산된 상태이어야 한다. 알루미늄 썬스펜전의 계면 변수들인 제타전위(zeta potential), 안정도비(stability ratio ; W), 침전밀도(packing density)의 측정에 대한 자세한 설명은 참고문헌¹⁰⁾에 정리되어 있

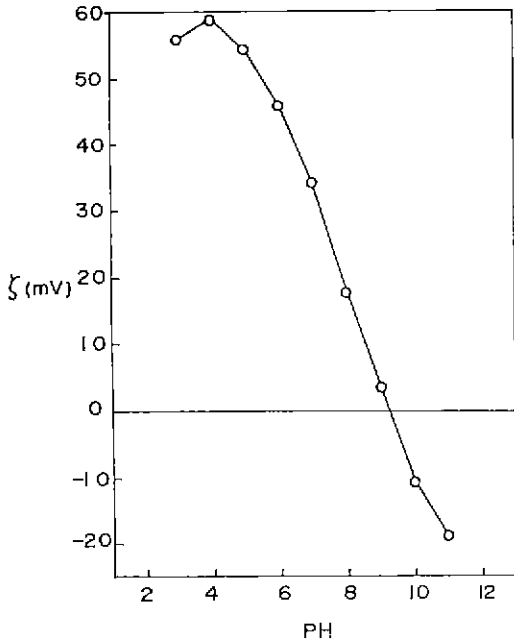


Fig. 2. Zeta potential of Al_2O_3 as a function of suspension pH.

으므로 본 논문에서는 이를 생략하기로 한다.

2.3. pH에 따른 지르코니아 전구체의 침전 실험

2.6 g의 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 증류수 100 cc에 용해한 후 NH_4OH 를 이용하여 pH를 변화시키면서 침전을 유도하였다. 침전이 이루어진 용액을 거름종이를 이용하여 거른 후 건조시켜 침전 양을 산출하였다. 침전은 pH 2에서부터 시작되었으며 pH 5.5에서 최고점에 이르렀다. 침전물이 지르코늄 수산화물인지를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 행하였다.

2.4. 표면-유기 코팅에 의한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 복합분말의 합성

알루미나 콜로이드 썸스펜전은 pH 3~5의 영역에서 제타전위가 대략 55 mV로서 입자들간의 반발력은 최대가 된다(Fig. 2). 한편 $ZrOCl_2$ 수용액으로부터 지르코늄 수산화물 침전은 pH 5 이상에서 최대가 된다. 알루미나 입자 표면에 ZrO_2 전구체의 균일한 선택적 표면-유기 코팅은 (i) 알루미나 입자들이 응집되지 않은 상태를 유지하고, (ii) 지르코늄 수산화물이 용액상에서 완전한 침전을 이루지않는 2 조건들은 동시에 만족하여야 하므로 pH 3~5의 영역이 최적 조건이 된다고 예측된다.

알루미나 분말을 pH 4에서 초음파 분산시킨 후 교반 하면서 $ZrOCl_2$ 수용액을 서서히 적하하였다. 이때 알루미나 입자 주위에 지르코늄 수산화물 형태의 지르코니아의 전구체가 계면에만 선택적으로 불균일 핵형성을 하여 알루미나 입자는 지르코니아의 전구체로 코팅된다. 본 연구에서는 이 방법을 SIC(Surface-Induced Coating) 법이라고 하였다. 이때 pH 조절은 암모니아수로 하였다. 이렇게 하여 얻어진 침전물을 아세톤으로 세척한 후 80 °C에서 건조하였다. 건조된 분말을 500°C에서 하소하여 지르코니아로 코팅된 알루미나 분말을 얻었으며, 코팅이 이루어졌는지를 확인하기 위하여 SEM과 TEM으로 분말을 관찰하였다. 하소된 복합체 분말을 1600°C에서 시간을 변화시키면서 소결하였으며, 소결된 시편은 #600, #1000, #1200 연마지 및 다이아몬드 분말로 연마한 후 미세구조를 관찰하였다.

2.5. ZTA 복합체의 제 특성 분석

소결 복합체내에서 알루미나 기지의 평균 입자크기는 linear intercept법¹¹⁾에 의하여 구하였으며. 분산상 지르코니아 입자들의 크기분포는 Schwartz-Saltykov의 방법을 이용하여 구하였다¹²⁾. 본 실험에서 제조한 ZTA 복합체는 cubic상 ZrO_2 가 존재하지 않았기 때문에 ZrO_2 에서 정방정상 및 단사정상의 상대적 비율은 Garvie 및 Nicholson¹³⁾에 의해 제안된 방법으로 계산하였다. 소결체의 인성은 indentation-fracture 방법에 의해서 구하였으며, 이를 위하여 소결시편을 SiC 연마지를 이용하여 먼저 연마한 후 다이아몬드 분말을 이용하여 최종 연마하였다. 연마시편을 1500°C에서 30분간 열처리한 후 Vickers indenter를 이용하여 압자압입하고 균열의 길이를 관찰한 후 Lawn-Fuller식¹⁴⁾에 의해 인성을 계산하였다. 그리고 압자압입은 각 조성의 시편에 대해 5회를 실시하고 평균치를 구하였으며 압입하중은 5 kg으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미나 입자 주위에 지르코니아를 코팅시키는 본 실험에서 알루미나 썸스펜전의 분산 정도는 매우 중요하다. 분산의 중요한 척도는 제타전위로서 제타전위가 높을 경우 입자들 사이에는 반발력이 강하게 작용하여 썸스펜전은 동력학적으로 안정하게 된다. 표면-유기 코팅에서 응집체를 주위에 전구체의 코팅이 일어나게 되면 균일한 미세구조를 얻기 힘들다 따라서 제타전위가 높은 조건하에서 코팅이 행해져야 한다. 본 연구에서는 제타

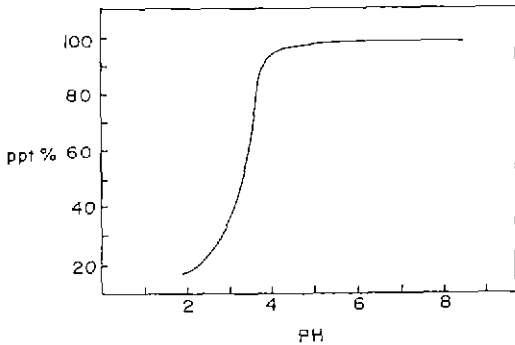


Fig. 3. Percent of zirconium hydroxide precipitated from zirconyl oxychloride solution as a function of pH.

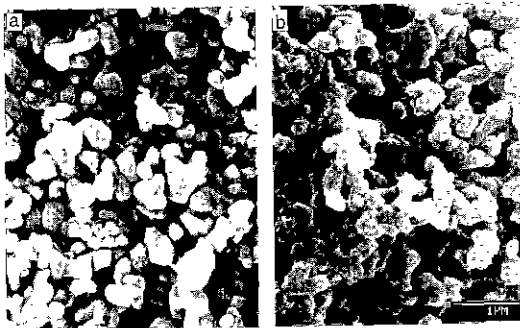


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) uncoated alumina powder and (b) alumina powder uniformly coated with ultrafine zirconium hydroxide precipitates.

전위(ξ)가 50 mV 이상의 값을 가지는 pH 3~5의 영역 (Fig. 2)에서 실험을 행하였다.

Fig. 3는 $ZrOCl_2$ 수용액으로부터 pH에 따른 지르코늄 수산화물 침전의 정도를 나타내는 그래프이다. pH 2에서부터 침전이 일어나기 시작하여 pH 5.5에서 완전한 침전이 일어났다. 그런데 SIC 방법에서는 지르코늄 수산화물이 알루미늄 입자의 표면에만 선택적으로 침전될 수 있어야 한다. 여기에 관한 이론적인 고찰은 참고문헌¹⁰⁾에 자세히 서술되어 있으며, 지르코늄 수산화물이 알루미늄의 표면에 선택적으로 코팅되는 pH 영역은 3~5이다. 따라서 본 연구에서는 대략 pH 4의 조건에서 코팅 실험을 행하였다.

Fig. 4는 지르코늄 수산화물로 코팅되기 전의 알루미늄 분말과(a) 코팅된 후의 알루미늄 분말(b)의 전자현미경 사진으로 미세한 지르코늄 수산화물이 코팅되어 있음을

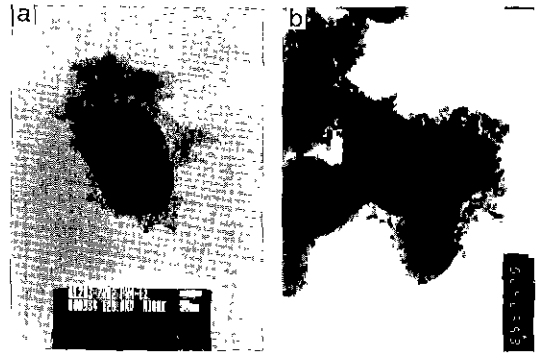


Fig. 5. Transmission electron microscopic images of Al_2O_3 powder coated with ultrafine zirconium hydroxide particles: (a) before calcination; (b) after calcination at 500°C for 30 min.

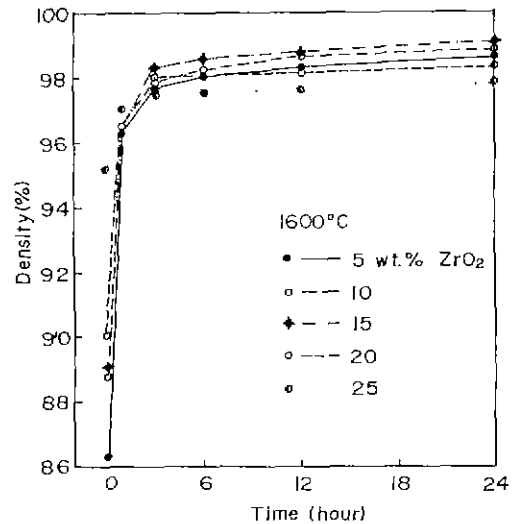


Fig. 6. Sintered density of ZTA composite specimens with various contents of ZrO_2 as a function of firing time at 1600°C.

관찰할 수 있다. 한편 화소 전후의 분쇄 과정시 알루미늄과 지르코늄 수산화물 사이에 분리가 일어날 수 있다. Fig. 5(a)는 알루미늄과 지르코늄 수산화물 사이의 접착력을 알아보기 위하여 전조된 분말을 막자사발에서 충분히 분쇄한 다음 초음파 세척기로 5분 동안 처리한 후의 전자현미경(TEM) 사진이다. 충분한 분쇄 과정에도 불구하고 알루미늄 입자 주위가 지르코늄 수산화물로 코팅되어 있음을 볼 수 있다. 따라서 지르코니아 수산화물로 코팅된 알루미늄 분말은 분쇄후에도 지르코늄 수산화물의 균일한 공간적 분포를 그대로 유지함을 알 수

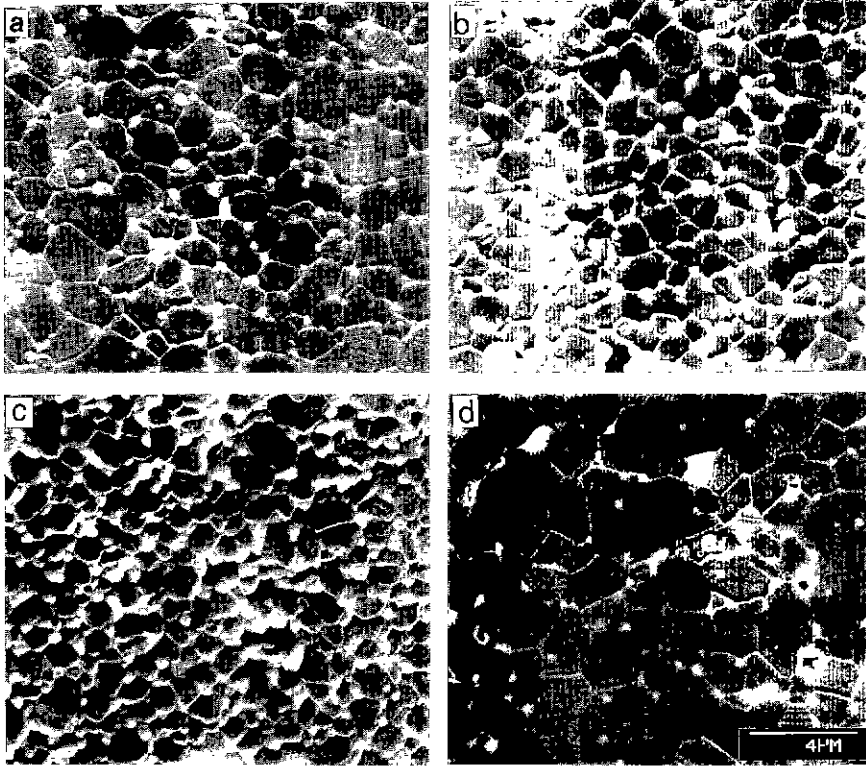


Fig. 7. Scanning electron micrographs of polished surfaces of ZTA specimens sintered at 1600°C for 6 h. (a), (b), and (c) are ZTA composites with 10, 15, 20 wt% ZrO_2 fabricated by SIC, and (d) is ZTA composite with 10 wt% ZrO_2 fabricated by conventional mixing.

있다. Fig. 5(b)는 500°C에서 30분 동안 하소한 분말의 TEM 사진이다. 사진에서 볼 수 있는 것처럼 하소전의 미세한 지르코늄 산산화물 입자들이 하소중 응집되어 더 큰 입자로 되었음을 관찰할 수 있다.

Fig. 6은 지르코니아 함량에 따른 Al_2O_3 -x wt% ZrO_2 복합체의 1600°C에서 소결시간의 변화에 따른 소결 거동을 나타낸다. 지르코니아 함량이 증가할수록 소결 초기의 치밀화 속도는 빠르나(1600°C에서 초기밀도) 최종 밀도는 낮다. SIC 방법으로 Al_2O_3 주위에 ZrO_2 의 전구체를 코팅할 경우 지르코니아 입자크기는 nanometer 크기로서 표면적이 매우 크다. 지르코니아 함량이 증가할수록 표면에너지의 증가로 인해 소결 초기의 구동력이 증가한다. 따라서 지르코니아 함량이 증가할수록 소결 초기에 치밀화가 잘되는 이유는 알루미늄 입자 사이에 존재하는 표면적이 크고 소결온도가 낮은 지르코니아가 먼저 빠른 속도로 소결이 되면서 수축을 일으키기 때문이다. 그러나 지르코니아 부피가 증가할수록 지르코니아가 빠른 속도로 먼저 소결이 되면서 주위에 큰 기공

(2차 기공)을 생성시키며, 이러한 기공은 소결말기의 치밀화를 지연시킨다. 따라서 지르코니아 함량이 증가할수록 최종밀도는 오히려 저하될 것으로 예측된다.

Fig. 7은 ZrO_2 함량에 따른 Al_2O_3 -x wt% ZrO_2 복합체의 미세구조이다. 시편들은 1600°C에서 6시간 소결되었으며, 사진 (a), (b), (c)는 표면-유기 코팅에 의해 제조된 시편이며 지르코니아 함량이 각각 10, 15, 20 wt%에 해당한다. (d)는 기계적 혼합에 의해 제조된 시편으로 지르코니아 함량은 10 wt%이며 1 μm 이상 크기의 불균일한 지르코니아 응집체를 볼 수 있다. 표면-유기 코팅에 의해 제조된 시편에서 지르코니아 입자는 공간적으로 매우 균일하게 분포되어 있으며, 지르코니아의 함량이 증가할수록 지지상인 알루미늄의 입자크기는 작아지는 반면 분산상인 지르코니아 입자크기는 커짐을 관찰할 수 있다.

전형적인 세라믹 제조법인 습식의 기계적 혼합과 SiC 방법에 의해 제조된 시편들의 분산상과 지지상의 크기 분포를 비교하기 위하여 기계적 혼합과 SIC 방법에 의해

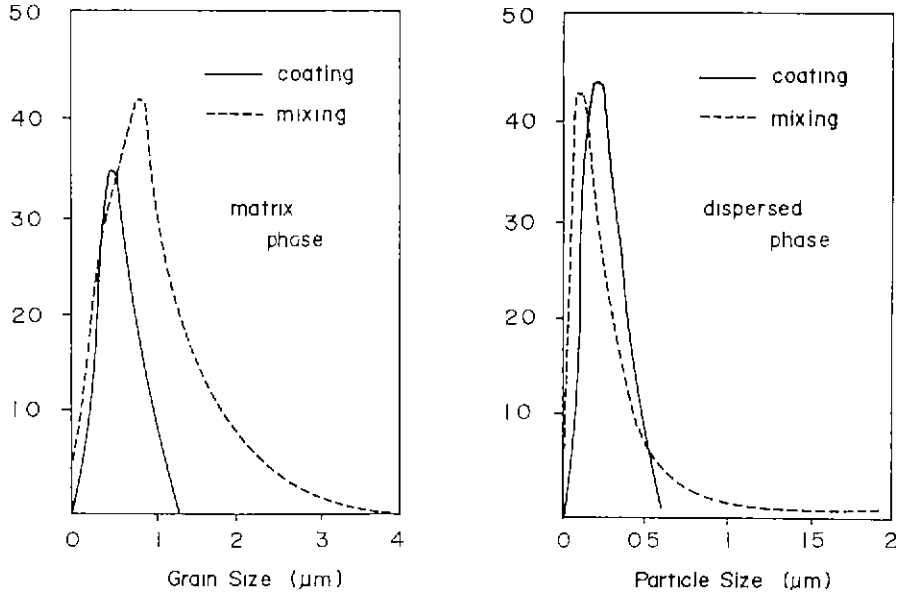


Fig. 8. Grain-size distribution of Al_2O_3 (matrix phase) and ZrO_2 (dispersed phase) in ZTA composites fabricated by two different routes, surface-induced coating and conventional mixing.

제조된 분말을 1550°C 에서 8 h 동안 소결하여 기지상(Al_2O_3)과 분산상(ZrO_2)의 입자크기 분포를 조사하였다(Fig. 8). 기계적 혼합과정을 거쳐 제조된 시편은 SIC 방법에 의해 제조된 시편에 비해 다음과 같은 차이점들이 있음을 알 수 있다: (1) 기지상인 알루미늄과 분산상인 지르코니아 입자크기 분포가 불균일하며 크기분포가 크다: (2) 지르코니아 입자들이 알루미늄 입자내에 trap되어 있다.

기계적 혼합과정을 거친 소결체에서 기지내에 지르코니아 입자 분포가 불균일한 이유는 혼합 중에 알루미늄과 지르코니아 밀도 차이로 인한 불균일 혼합(differential segregation)과 알루미늄 응집체의 존재 때문이다. Fig. 7(d)에서 볼 수 있듯이 불균일 혼합으로 인하여 어떤 입계에는 지르코니아 입자들이 존재하나 또다른 어떤 입계에는 존재하지 않는다. 파괴가 일어날 때에는 지르코니아 존재하지 않는 입계를 따라 균열이 전파될 것이므로, 불균일한 지르코니아의 공간적 분포는 기계적 강도를 저하시킬 것이다. 반면에 Fig. 7의 (a), (b), (c)에 나타난 SIC 방법에서는 소결전의 개개의 알루미늄 입자가 지르코니아로 코팅된 상태이기 때문에 소결 후에도 지르코니아 공간적으로 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있다. 따라서 코팅 과정을 거쳐 제조한 알루미늄-지르코니아 복합체는 기계적 혼합과정을 거쳐 제조한 복합체에 비해 지르코니아 입자의 공간적 분포가 균일하여 강도가 증진될 것으로 예측된다.

코팅에 의해 제조된 시편이 기계적 혼합에 의해 제조된 시편에 비해 기지상인 알루미늄 입자가 작은 이유는(Fig. 7 및 8) 코팅된 지르코니아 입자의 균일한 pinning 효과 때문이다. 기계적 혼합에 의해 제조된 성형체에서 지르코니아 입자와 알루미늄 입자의 크기는 비슷하다. 소결중 지르코니아 입자가 입계에 존재하여 알루미늄 입자성장에 영향을 미치기 위해서는 지르코니아 입자가 알루미늄 입자에 비해 훨씬 작아야 한다. 따라서 기계적 혼합에 의해 제조한 복합체에서는 알루미늄 입자성장이 충분히 일어난 소결 후기 단계에서나 이것이 가능하다. 반면에 알루미늄 입자 주위에 nanometer 단위 크기의 지르코니아가 코팅된 알루미늄-지르코니아 복합체에서는 소결 초기 단계에서부터 지르코니아 입자는 알루미늄 입자 성장을 저해하여 기계적 혼합 과정을 거쳐 제조한 복합체에 비해 알루미늄 입자크기가 작다. 알루미늄-지르코니아 복합체에서 기계적 성질에 영향을 미치는 인자는 균일한 지르코니아 분포 뿐 아니라 기지상인 알루미늄 입자의 크기이다. 일반적으로 입자가 클수록 강도는 저하된다. 따라서 표면-유기 코팅에 의해 제조된 복합체는 기계적 혼합에 의해 제조된 복합체에 비해 지르코니아의 pinning 효과로 인해 기지상인 알루미늄의 입자성장이 억제되어 강도가 증진될 것으로 예측된다.

지르코니아 입자크기의 분포도와 기지 입자내에 trap 된 지르코니아 또한 강도에 영향을 미친다. 입자크기의

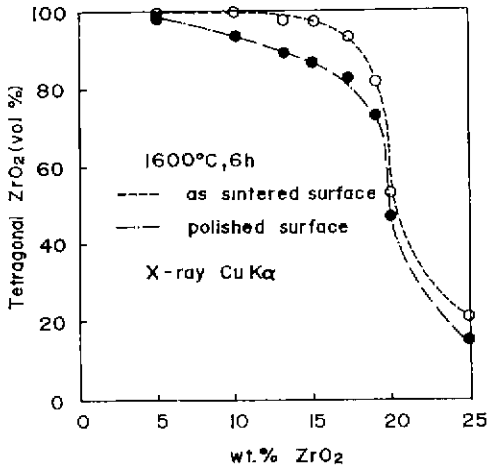


Fig. 9. Relative mole fraction of tetragonal ZrO_2 phase as a function of wt% of ZrO_2 in ZTA composites after sintering at 1600°C for 6 h and annealing at 1500°C for 30 min.

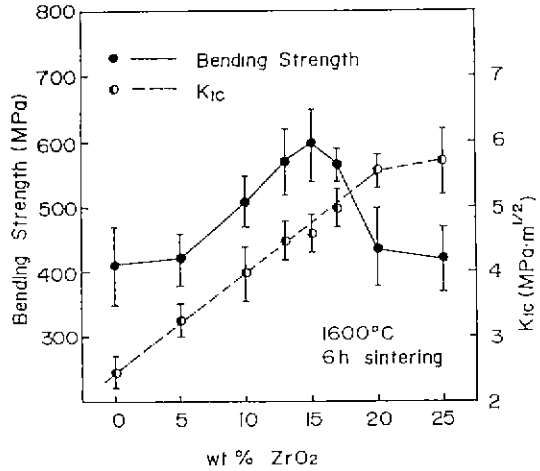


Fig. 10. Bending strength and fracture toughness (K_{Ic}) of ZTA composite specimens sintered at 1600°C for 6 h as a function of wt% ZrO_2 .

영역에서 벗어난 지르코니아 입자는 응력-유기 변태에 의한 인성 증가에 기여를 하지 못하며¹⁰⁾, 기지입자내에 trap된 지르코니아 또한 상변태 저항이 증가되어 응력-유기 변태에 의한 인성 증가에 영향을 미치지 못한다¹⁰⁾. 따라서 분산된 지르코니아가 응력-유기 변태에 의한 인성 증가에 최대로 기여하기 위해서는 지르코니아의 크기 분포가 좁고, 지르코니아는 알루미늄 입체에 존재하여야 한다. 기계적 혼합시(Fig. 8) 지르코니아 입자의 크기 분포가 큰 이유는 성형체내에 존재하는 지르코니아 응집체 때문이며, 작은 지르코니아 입자들이 알루미늄 결정립 내부에 trap된(Fig. 7(d)) 이유는 지르코니아의 pinning 효과가 작아서 알루미늄 입자의 성장속도가 크기 때문이다. 결과적으로 SIC 코팅에 의해 제조된 알루미늄-지르코니아 복합체는 기계적 혼합에 의해 제조된 복합체에 비해 균일한 미세구조를 가지며 이로 인해 강도가 증진될 것으로 기대된다.

Fig. 9는 지르코니아 함량에 따른 소결 시편에서의 정방정상의 분율을 나타낸 것이다. 흰 원은 소결 파단면, 그리고 검은 원은 연마면에서의 정방정상의 분율을 나타낸다. 지르코니아 함량이 20 wt% 이상에서 정방정상이 급격히 저하되는 이유는 Fig. 7(c)에서 볼 수 있는 것처럼 지르코니아 함량이 증가할수록 분산상인 지르코니아 입자는 커져서 상대적으로 열역학적 안정성을 잃게 되어 냉각중에 정방정→단사정 상변태를 일으키기 때문이다.

Fig. 10은 지르코니아 함량에 따른 K_{Ic} 와 곡강도(bending strength)를 나타낸 것이다. 곡강도는 15 wt% ZrO_2

에서 600 MPa로 최대를 보이며, K_{Ic} 는 지르코니아 함량이 증가할수록 증가하여 20 wt%에서 대략 $5.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 의 값을 나타내고 있다. Fig. 9와 10으로부터 K_{Ic} 가 정방정→단사정 상변태의 정도에 상관없이 지르코니아의 함량이 증가함에 따라 선형적으로 높아지는 관찰 사실로부터 표면-유기 코팅에 의해 제조한 ZTA 복합체에서는 응력-유기 변태(stress-induced transformation)와 미세균열(microcracking) 모두가 인성증가의 중요한 기구로서 작용함을 알 수 있다. 반면에 곡강도는 미세구조보다는 측정시편의 표면결함에 주로 의존하므로 냉각시 정방정→단사정 상변태에 의해 생성된 미세균열은 곡강도를 저하시킬 것이다. 따라서 곡강도는 지르코니아의 정방정상의 양에 의존할 것으로 예측된다.

4. 결 론

SIC 방법을 이용하여 지르코니아로 코팅된 알루미늄 복합 분말을 합성하고, 이를 이용하여 하소, 소결함으로써 다음과 같은 우수한 특성을 가진 ZTA 복합체를 제조할 수 있었다.

(1) 알루미늄 기지내에 지르코니아 입자의 공간적 분포가 균일할 뿐 아니라 지르코니아 입자의 크기 분포가 좁다.

(2) 지르코니아 입자의 pinning 효과로 인해 알루미늄 기지의 입자크기가 작을 뿐 아니라 입자 크기의 분포가 좁다.

(3) 공간적으로 균일하게 분포된 지르코니아 입자에

의해 알루미늄의 입자성장이 억제되어 알루미늄 결정내에 지르코니아 입자의 trap이 억제되었다.

(4) 15 wt% ZrO_2 가 첨가된 ZTA 복합체의 곡강도는 600 MPa이였으며, 20 wt% ZrO_2 가 첨가된 복합체의 K_{Ic} 는 $5.6 MPa \cdot m^{1/2}$ 이였다.

REFERENCES

1. J.F. Knoff, Fundamentals of Fracture Mechanics, Chapters 3 and 4, Butterworths Co. (1973).
2. O. Kamigato, "Structural Ceramics"; pp. 163-237 (Chapter 3) in Fine Ceramics. Edited by S. Saito. Elsevier Sci. Pub., 1985.
3. A.G. Evans and K.T. Faber, "Toughening of Ceramics by Circumferential Microcracking," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(7), 394-398 (1981).
4. A.G. Evans and K.T. Faber, "Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 255-260 (1984).
5. K.T. Faber, "Toughening Mechanism for Ceramics in Automotive Applications," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (5-6), 408-439 (1984).
6. F.F. Lange, "Transformation Toughening, Part 1-5," *J. Mat. Sci.*, **19**, 225-262 (1982).
7. P.F. Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(1), 37-39 (1981).
8. I.A. Aksay, F.F. Lange, and B.I. Davis, "Uniformity of Al_2O_3 - ZrO_2 Composites by Colloidal Filtration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), C-190-C-192 (1983).
9. A. Bleier and C.G. Westmoreland, "Effects of pH and Particle Size on the Processing of and the Development of Microstructure in Alumina-Zirconia Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 3100-3111 (1991).
10. H.M. Jang and J.H. Moon, "Homogeneous Fabrication and Densification of Zirconia-toughened Alumina (ZTA) Composite by the Surface-induced Coating," *J. Mater. Res.*, **5**(3), 615-622 (1990).
11. J.C. Wurst and J.A. Nelson, "Linear Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 109-114 (1972).
12. E.E. Underwood, "Particle and Grain Size Distributions"; pp. 109-147 in Quantitative Stereology. Addison-Wesley, Reading, MA, 1970.
13. R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
14. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10**(12), 2016-2024 (1975).
15. N. Claussen and M. Ruhle, "Design of Transformation-toughened Ceramics", pp. 137-163 in Advances in Ceramics. Vol. 3. Science and Technology of Zirconia. Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981.